

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-216279

⑫ Int. Cl. 5

D 06 M 15/53  
 D 01 F 11/08  
 D 06 M 11/36  
 13/00  
 15/643  
 // D 06 M 101:36

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月29日

8521-4L  
 6791-4L  
 8521-4L  
 8521-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 表面変性全芳香族ポリアミド繊維

⑮ 特願 昭63-259516

⑯ 出願 昭63(1988)10月17日

⑰ 発明者 牧野 昭二 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社繊維加工研究所内

⑱ 出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲ 代理人 弁理士 前田 純博

## 明細書

## 1. 発明の名称

表面変性全芳香族ポリアミド繊維

## 2. 特許請求の範囲

繊維表面に固体状のカチオン交換性及び非イオン吸着性の無機化合物が固定されてなる全芳香族ポリアミド繊維の表面に15℃以上の温度で液状を示す分子量10000以上のポリオキシアルキレン含有のポリエーテル系化合物からなる被膜を有し、該被膜の上に該ポリエーテル系化合物と非相溶でかつ分子量が900以下の脂肪族系潤滑剤及び/又はシリコーン系潤滑剤の層を行することを特徴する表面変性全芳香族ポリアミド繊維。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は表面強度の改良された全芳香族ポリアミド繊維に関する。更に詳しくは繊維表面に固定させて用いるコードやロープ等の用途において、その耐摩耗性に優れ、かつ強度保持率の優れた

全芳香族ポリアミド繊維を提供するものである。

## &lt;従来技術&gt;

近年、全芳香族ポリアミド繊維は有機繊維の中にはあって、特に、高強度、高モジュラス、高耐熱性、高耐薬品性などといった優れた特性を生かして諸分野での新しい用途に実用化がなされてきている。

しかしながら、かかる繊維は分子の配向や結晶性が高いが故に繊維軸方向には、その力学特性は卓越した機能を見出すものであるが、その反面、繊維軸と直角方向においては意外にもろいという劣点も明らかとなっている。

特に繊維同士の摩擦や他の物体との摩擦により、容易にフィブリル化が生じ、繊維が摩耗しやすく、従って織糸のような工程を経ると段階にあつた強度が大きく低下し、所謂、強度保持率が低いという欠点を示す。

これらの問題を解決する為に蒸気方法や酸素条件などの物理的な方法で改善しようという試みがなされているが繊維の表面特性との関係について

覆寓されているものは、未だ充分なものがないのが現状である。

これ迄なされている繊維の表面特性の改良による方法としては例えば固体状のワックス成分を繊維表面に付与させたり、或いはフッ素樹脂などの樹脂で繊維表面をコーティングしたりして繊維表面を保護する方法が用いられているが、これらの方法によれば、後加工工程において固着固体状成分が脱落して糸導に堆積するためにこれに因る各種のトラブルが生じたり、又一方樹脂のコーティングによる方法では、その処理速度が限定されて、商業生産上好ましくないばかりでなく、繊維が集束された形で樹脂被覆されるため単繊維同士の動きが束縛されてヤーン全体としては固くなり、従って強力保持率の向上が得られないという欠点を有している。

#### <発明の目的>

本発明は従来のアラミド繊維の優れた特性をそのまま維持しながら、繊維の表面の性質を大きく改良する方法について試験研究した結果、ある特

定の化合物で繊維の表面を変性させることによって繊維の耐摩耗強度を従来になく著しく高めることができるという重大な事実を見い出し、本発明に到ったものである。

即ち、本発明の目的はコードやロープ等のように繊維加工を施して用いるような用途において、耐摩耗性に極めて優れた表面を有する繊維を提供し、従って繊維後における強力保持率の高い表面変性全芳香族ポリアミド繊維を提供せんとするものである。

#### <発明の構成>

即ち、本発明は

「繊維表面に固体状のカチオン交換性及び非イオン吸着性の無機化合物が固着されてなる全芳香族ポリアミド繊維の表面に、15℃以上の温度で液状を示す分子量 10000以上のポリオキシアルキレン含有のポリエーテル系化合物からなる被覆を有し、該被覆の上に該ポリエーテル系化合物と非相溶で且つ水不溶性の分子量が 900以下の脂肪族系潤滑剤を有することを特徴とする表面変性全芳香族

#### ポリアミド繊維」である。

ここにカチオン交換性及び非イオン吸着性の無機化合物とはカチオンとの交換能を有し、更に非イオンの吸着能を有する化合物であり、具体的にはシリカーアルミナ、シリカーマグネシア、ペントナイト、カオリソ、フーラースアース、酸性白土、活性白土、モンモリロナイト、バイトサイト、タルクなどであり、これらのカチオン交換性及び非イオン吸着性無機化合物は固体状で繊維表面に固着される。該化合物（粒子）の大きさは大体 0.01 ~ 5μ程度のものが用いられる。本発明における固着とは激しい状態での水洗処理や溶剤に浸漬する程度ではまったく脱離しないことをいう。

繊維表面に該無機化合物粒子を固着させるには、たとえば繊維表面が軟化した状態で該無機化合物粒子を繊維表面に押し付けて繊維表面に吸い込まれたのち繊維を固化させることにより行うことができる。すなわち剪出直後の全芳香族ポリアミド繊維にカチオン交換性及び非イオン吸着性無機化合物を吹き付けるかあるいは水にカチオン交換性

及び非イオン吸着性無機化合物粒子を懸濁させた懸濁液中に全芳香族ポリアミド繊維を浸漬せしめて繊維表面に無機化合物粒子を付着させ、ついで全芳香族ポリアミド繊維の2次転移点以上の温度で熱延伸するか熱処理を施すなどの方法を用いる。

全芳香族ポリアミド繊維とは、例えば所定の芳香族ジカルボン酸と芳香族のジアミンとから構成されるパラフェニレンテレフタルアミド或いはその共重合体からなるものなどであるが、特に限定されない。

ポリオキシアルキレン含有のポリエーテル系化合物とはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類の一級又はそれらの共重合体をいう。ここに好ましく用いられるものはブタノール、エチレングリコール等の低級アルコールを出発物質としてこれにプロピレングリコールとエチレングリコールとを任意のモル比で共重合して高分子化したものである。

ここには特に、その分子量が 10000以上で、且

つ15℃以上の温度で液状のものをいう。

この分子量が10000を超えないものではここに目的とする繊維表面の耐摩耗強度の高いものが得られず、又、15℃以上の温度で液状でないと繊維上への付与に際して取扱いがむづかしいばかりでなく、繊維の後加工の際にいわゆるスカムと呼ばれる固体物による糸導等への堆積汚れの原因となり好ましくない。

かかる高分子量エステル化合物はその分子構造から高粘性でありその液膜の強度が強く、極圧下での潤滑性を高める。従って繊維等の作用により繊維間に高接圧がかかっても繊維間の自由度がある。即ち繊維間摩擦力を低減し、繊維表面の耐摩耗強度を高めて繊維による強力低下を抑える。

しかし、この反面、粘度が高いためにこの生成段を有する繊維は、糸導ガイド類上を走行する場合には走行摩擦が高くなり、單糸が糸導ガイド類にとられて毛羽が発生したり、粘着性スカムとしてのガイド汚れが発生するなどの諸トラブルが生じるので単独では全く用いることはできない。従

って、本発明の場合低摩擦系潤滑剤の併用が必要である。

二種の化合物を併用するとそれらが互いに親和性がない場合は別として通常、相溶し合って、せっかく、低摩擦系の潤滑剤を用いてもその効果が発揮されない。従って本発明で適用される潤滑剤としてはポリオキシアルキレン含有のポリエーテル系化合物と非相溶性であることが必要である。

更に本発明の場合、あらかじめ繊維表面がカチオン交換性及び非イオン吸着性に変性されているので、前記の高分子量ポリオキシアルキレン含有の脂肪族ポリエステル系化合物は優先的に繊維表面に吸着され、従って低摩擦系潤滑剤はその被膜の上に形成され、その走行摩擦低減の目的が達成されることになる。

このように、高分子量ポリオキシアルキレン含有のポリエーテル系化合物からなる極圧潤滑剤とこれに対して低摩擦系の潤滑剤とが繊維上で二層構造をとることが本発明の重要なポイントである。

本発明に用いられるポリオキシアルキレン含有

のポリエーテル系化合物と非相溶の潤滑剤は分子量が900以下の脂肪族系潤滑剤及び/又はシリコーン系潤滑剤である。

脂肪族系潤滑剤としては、植物油、アルコールと塩基性とのエステル類、或いは天然の油脂類などをいうが低摩擦系潤滑剤として好ましく用いられるにはオクチルバルミテート、オレイルオレート、イソステアリルオレート等の一価のアルコールと一塩基性とのエステルである。

この場合分子量が900を超えると粘度も高く、従って低摩擦系潤滑剤として用いることはできない。

又、脂肪族系以外の例えば芳香環を有する化合物の場合も摩擦が高いので、これらも用いることはできない。脂肪族系以外の潤滑剤ではジメチルシリコーンに代表されるシリコーン系潤滑剤を用いることができる。中でもその粘度が300cst(30℃で)以下の低粘度のジメチルシリコーンが低摩擦性に対して好ましい。高分子量のポリオキシアルキレン含有のポリエーテル系化合物(A)と分

子量が900以下の脂肪族系潤滑剤(B)及び/又はシリコーン系潤滑剤の繊維上への処理は、前記した如く、あらかじめ繊維上にカチオン交換性及び非イオン吸着性の無機化合物を固定させた後、まず化合物(A)を付与処理し、該繊維表面に該化合物の被膜を形成せしめ、その後、その上から潤滑剤(B)を付与処理せしめてもよいが化合物(A)と潤滑剤(B)とを同時に付与処理してもよい。同時に付与しても前述の理由から化合物(A)は繊維間に吸着され、結果としては二回に分けて付与処理したと同様の効果が得られる。

又、これらの付与処理に際してはかかる劑を水に含有させた水系の繊維用処理液として用いてもよく、或いは、実質的に水を含まない溶媒に剤を含有させた非水系繊維処理液として処理してもよく又、更に付与処理する手段としてはオイリングローラーや計量オイリングノズル、スプレーなど公知の手段のいずれを用いてもよい。

又、処理液としては本発明の化合物(A)および潤滑剤(B)の他に制滑剤など必要に応じて他

の化合物を繊維用処理剤に混合して用いてもよい。繊維用処理剤としての付与量は繊維重量に対して0.1~5重量%が好ましい。付与量は化合物(A)、潤滑剤(B)の各々が繊維重量に対して0.1~2重量%程度の範囲が好ましい。

#### <発明の効果>

本発明は、繊維の加工工程で糸導ガイド上を走行する際、その走行摩擦を高めることなく、従つて走行時の毛羽、糸切れを起すことなく、又、全芳香族ポリアミド繊維の本来有する高強度、高モジュラスといった優れた特性を生かしたまま表面の耐摩耗強度の高い全芳香族ポリアミド繊維を提供するものである。

#### <実施例>

以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。

尚、本発明において評価に用いた特性値は次の方法に従つて測定した。

##### (1) 繊維表面の耐摩耗強度

図-1に示すように1500デニール1000フィラメント

(1) インストロン引張試験機を用い初長25mmの繊維サンプルを20°C、65%RHの雰囲気下で引張速度10mm/分の条件で引張り切断強力を測定して、これより繊維の強度( $\sigma/de$ )を求めた。

(2) インストロン引張試験機を用い10mm当り40ターンの下部及び上部をかけた二本目コードを(1)と同様の測定条件で測定しコードの強度( $\sigma/de$ )を求めた。

これらのコードの強度の繊維の強度に対する比から強力保持率を求めた。

##### (4) 総合判定

以上の測定法により評価した結果を総合評価し良~不良を○~×で示した。

#### 実施例1~3、比較例1~6

テレフタル酸ジクロライドとバラフェニレンジアミン及び3,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなるバラ全芳香族ポリアミドを筋出しし、水洗を繰返し、ついで水洗後ペントナイト水分散液

ントの繊維Yの両端を一定回転(500rpm)で回転する円板1、2に取りつけ、その繊維を滑車3、4を通してA点にて繰返が2ターンとなるように繩をかけて交差させ500gの荷重6を掛けた滑車5に掛ける。

尚A点での繊維の交差角は40°とし又繊維の繰り返し往復ストローク長は50mmとした。

このように繊維と繊維とを繰返し回過させて切断までの時間を秒数で表わし、耐摩耗強さとして評価した。

#### (2) 走行摩擦係数

図2に示すように既糸パッケージ1から解剖された繊維Yは糸導ガイド2を経て更にS状の張力コンペナセーター3で張力 $T_1$ を20gに調節し、表面粗度11Sの60°の円筒状固体4を接触角180°で接しその出側強力( $T_2$ )を測定後、表面速度300mm/minの回転ローラー5を介して糸束を走行せしめた。このときの摩擦係数を $\mu = (1/\pi) \ln(T_2/T_1)$ で算出した。

#### (3) 繊維強力保持率

を付着せしめて500°Cで熱延伸し非晶格性のペントナイト0.42%を繊維表面に有するカチオン交換性及び非イオン吸着性の全芳香族ポリアミド繊維(1500デニール1000フィラメント)を得た。

この全芳香族ポリアミド繊維の延伸の直後に表1に示す組成からなる15%の水系エマルジョンを付着剤として固形分量が繊維重量に対して3.5%となるように付与し、乾燥して挽取った。

得られた繊維を前記の評価方法により、評価した結果を表2に示した。

表 1

(出発物質) (PO/EOモル比) (分子量)	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
ボラ リ分 エ子 テル グリセリン ブタノール " 35/65 30000 65/35 20000 35/65 5000	10	10	10			65	10	10
オクチルパルミテート (MW 368)	50	60	60	60	65			
トリメチロールプロパントリオレート (MW 926)						60		
POE (2) ビスフェノールAジラウレート (MW 680)						60		
POE (n) 硬化ヒマジ油	22	25	25	25	25	30	25	20
POE (n) ラウリルエーテル	3				10			5
ジオクチルスルホサクシネートNa	5	5	5	5	5	5	5	5
40cst (±30°C) ジメチルシリコーン	10							

註) PO: プロピレンオキサイド  
POE: ポリオキシエチレン  
cst: センチストークス

EO: エチレンオキサイド  
(2): オキシエチレンのモル比 2

MW: 分子量  
Na: ナトリウム

表 2

	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
標準表面の耐摩耗強度 (秒)	210	210	190	60	15	180	170	150	4
走行摩擦係数	0.28	0.30	0.32	0.29	0.28	0.41	0.40	0.44	0.28
強力保持率 (%)	72	72	71	52	50	67	69	59	51
総合評価	○	○	○	×	×	×	×	×	×

表2のうち比較例6は全芳香族ポリアミド繊維としてカチオン交換性及び非イオン吸着性無機化合物が付与されていない繊維について実施例1の組成の油剤を付与して同様に比較評価した結果を示した。

これらの結果より本発明が著しい効果を示すことが明らかである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は繊維表面の耐摩耗強さ測定装置の概略図である。1, 2は円板、3, 4, 5は滑車、6は荷重、Aは繊維の交叉点、Yは繊維である。

図2は繊維の走行摩擦係数測定装置の概略図である。1はパッケージ、2は系導ガイド、3は張力コンベンセーター、4は円筒状摩擦体、5は回転ローラー、T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>は張力測定器である。

図1

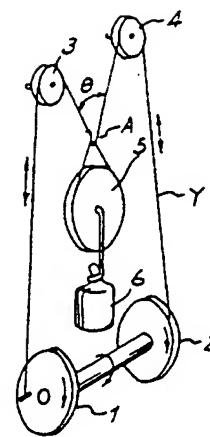
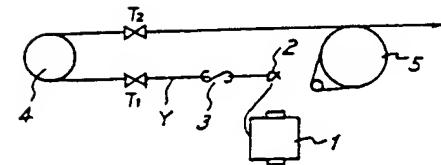


図2



特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田純博